

# 厌氧-好氧工艺处理四环素结晶母液的实验研究

王 蕾\* 俞毓馨

(清华大学环境工程系,北京 100084)

**摘要** 采用厌氧-好氧处理系统可以有效地去除 COD 和四环素。当总停留时间为 30h (其中厌氧段 24h, 好氧段 6h), 厌氧段采用中温 35℃ 发酵时, 容积负荷约为 1.51kg COD/m<sup>3</sup>·d。试验所用水样为四环素结晶母液经回收草酸, 并稀释和调节 pH 后的水。厌氧菌对四环素的最大耐受浓度为 300mg/L。

**关键词** 厌氧-好氧处理系统, 四环素结晶母液, 制药废水。

抗生素 (antibiotics) 生产废水是目前公认的难处理废水, 它一般水量较小, 间歇排放, 有机物浓度较高, 成分复杂, 含有难降解物质和抑菌作用的抗生素。

国外早在四十年代就开始了这方面的研究, 大多采用物化和生化联合处理工艺, 效果较好, 但运转费用较高, 操作较复杂。我国近年来也开始了这方面的研究工作, 并取得了一些成果<sup>[1-7]</sup>。由于较典型的抗生素废水——四环素结晶母液难降解, 所以未见到此类废水单独处理的报道。本研究旨在选择较合理的处理四环素废水的工艺, 探讨工艺路线的可行性和处理效果, 并初步探索对处理的影响因素。

## 一、工艺条件

### (一) 工艺流程及设备

厌氧-好氧工艺流程见图 1。

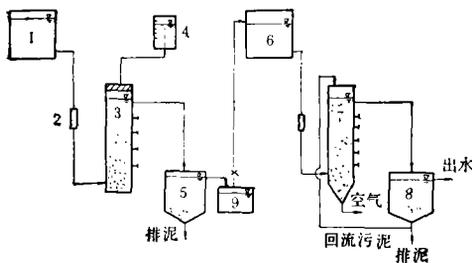


图 1 厌氧-好氧两段法实验流程图

1. 进水贮池 2. 流量调节器 3. 厌氧反应器
4. 计量贮气瓶 5. 8. 沉淀池 6. 好氧进水贮池
7. 好氧反应器 9. 厌氧沉淀出水贮池

1. 厌氧反应器采用 35℃ 中温发酵, 容积

450cm<sup>3</sup>。

2. 好氧反应器容积 450cm<sup>3</sup>, 常温。

3. 各反应器进水流量采用医用输液器控制。

4. 好氧反应器曝气采用 V-0.1/10 型空气压缩机, 用石棉充气头布气。

### (二) 水质水量

四环素结晶母液成分十分复杂, 现将其实测结果列于表 1 中。

表 1 实际废液成分<sup>1)</sup>

指标	含量	指标	含量
COD	18000	TP	432
BOD <sub>5</sub>	6850	四环素	1000—1500
BOD <sub>5</sub> /COD	0.38	草酸	5000—7000
TOC	4476	Fe <sup>2+</sup>	7.35
TN	2140	Zn <sup>2+</sup>	2.70
NH <sub>3</sub> -N	1000	pH	4.85

1) 除 pH 外单位均为 mg/L

在不回收草酸情况下, 废水 COD 在 20000mg/L 左右。由于含高浓度草酸, 无法直接用生物法处理, 而用物化法回收结晶母液中的草酸已取得初步成果。但去除草酸后的废水 COD 仍在 12000mg/L 左右, pH3—5。本研究采用回收草酸后的四环素结晶母液 (经一定程度稀释) 作为试验水样。

### (三) 测定项目

\* 现在中科院生态环境研究中心  
收稿日期: 1991 年 7 月 5 日。

1. 四环素

经大量调研,鉴于四环素水质的特点,采用了“对比实验测定法”<sup>[6]</sup>,不仅有效地克服了废水成分复杂,浊度影响较大的因素,还克服了微生物测定方法费时长,以及紫外梯度测定中干扰因素太大的缺陷。所用分光光度计为日本岛津 UV-250 紫外分光光度计。吸收峰在 430nm、273nm、255nm 附近,三个峰值线性关系较好,  $r = 0.99$ , 其中 273nm 处吸收峰最大。为提高灵敏度,实际采用 273nm 处峰值。

2. 细菌活性

以最大产甲烷速率和最大比 COD 去除率作为厌氧污泥的活性指标。

3. COD

重铬酸钾标准法

4. MLSS 和 MLVSS

5. NH<sub>3</sub>-N

加 20% NaOH 蒸馏,用硼酸吸收,硫酸滴定。

(四) 污泥驯化及培养

1. 污泥来源

厌氧污泥取自天津制药厂四环素压滤车间排水地沟,华北制药厂 UASB 反应器和北京东北旺制药厂明渠排放沟。

好氧污泥取自首都机场污水二级处理厂的活性污泥,北京东北旺制药厂明渠排放口的生物膜和焦化废水好氧处理污泥。

2. 菌的驯化

为了提高厌氧菌对毒性的耐受力,稀释经回收草酸的四环素结晶母液,梯度配水,驯化厌氧污泥。其后,利用该部分出水进行好氧污泥的驯化培养,并仍采用梯度稀释进水法。

二、最佳运行条件的选择

(一) 厌氧处理进水 pH 与去除率的关系

用碱调节水样至不同的 pH 进行厌氧处理,以观察 pH 对处理效果的影响,试验结果见表 2。

表 2 废水 pH 与去除率关系<sup>1)</sup>

pH	7.37	7.52	8.02	8.54	8.81	9.02
TC <sup>2)</sup> 去除率(%)	43.99	27.11	38.45	39.20	26.91	26.38
COD 去除率(%)	12.6	18.89	27.40	32.90	29.41	27.32
出水 pH	7.13	7.02	7.08	7.27	7.29	7.28

1) 稀释 10 倍, HRT = 1d  $t = 35^{\circ}\text{C}$

2) 四环素 (Tetracycline)

从表中可见,出水 COD 和 TC 处理效果在进水 pH 8.5 附近较好。反应器出水 pH 和进水 pH 没有明显关联,约在 7.0—7.3 之间浮动,这个区域正处在敏感的甲烷菌活性较高范围,同时此出水 pH 完全适合好氧反应器进水 pH 的要求。因此,在下面的试验中水样的 pH 值均调节至约 8.5。

(二) 厌氧处理水力停留时间对处理效果的影响

厌氧反应器的 HRT 一般为 1—10d,而对此种废水后接好氧处理,需进行 HRT 优化,在污泥驯化良好的状态下,得到的结果见表 3。

通过实验, HRT 为 0.5d 时, COD 去除率较低, TC 去除率也较 1—2.5d 时小,而

表 3 HRT 对去除率的影响<sup>1)</sup>

HRT (d)	0.5	1	2	2.5
COD 去除率 (%)	43.7	65.6	65.4	66.7
TC 去除率 (%)	73.8	82.7	77.1	84.9

1) 稀释 5 倍 pH = 8.5  $t = 35^{\circ}\text{C}$

HRT 在 1、2、2.5d 时 COD 去除率无明显差别,因此考虑选择 HRT 为 1d。

(三) 厌氧处理进水浓度对去除率的影响

1. 进水浓度的变化对 COD、TC 去除率的影响(见图 2、图 3)。

从图 2 可见, COD 去除率有个较敏感的区域,而当 COD 浓度约为 1800mg/L 时,去

除率最大。从图 3 明显看到, TC 也有一个最大去除率范围。

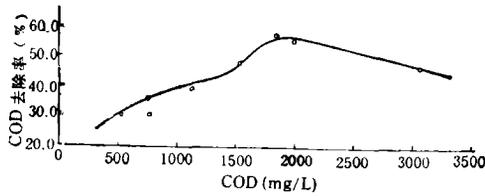


图 2 进水 COD 浓度与去除率的关系

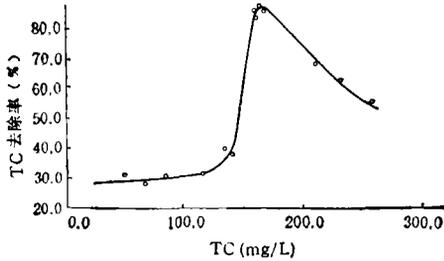


图 3 进水 TC 浓度与去除率的关系

2. 最大浓度破坏实验(见表 4)

表 4 反应器最大浓度破坏性实验结果

运转日期	COD (mg/L)		备注
	进水	出水	
1989.7.20— 8.10	5030	3000	反应器 去 除 率 急骤降低
	5120	4130	
	5110	5000	
1989.9.1— 9.3	9125.5	6315.8	三天后反 应器酸化
	9217.6	8760.3	

从表 4 可见, 增大进水 COD 浓度, 由于 TC 的抑制作用, 反应器很快酸化, 腐败。因而有必要针对该种污泥做 TC 最大耐受力实验。

(四) 厌氧菌的四环素最大耐受浓度

四环素的抑菌机制主要是抑制甲烷菌的生长, 故采用活性实验, 通过测定甲烷产量来衡量 TC 的抑菌作用。所采用的主要仪器有恒温水槽, 100ml 三角瓶, 25ml 史氏发酵管。

文献记载, 好氧菌对 TC 的最大耐受力为 170mg/L。依据此数据, 通过一系列实验, 找到了抑制甲烷菌的浓度范围, 并在较小范围内重复实验, 得到图 4。

TC 浓度达到 500mg/L 会明显抑制厌氧菌的作用, TC 浓度超过 300mg/L, 产气率就

呈直线下下降趋势, 同时, 试验瓶内污泥脱气性能变差, 全部上浮。

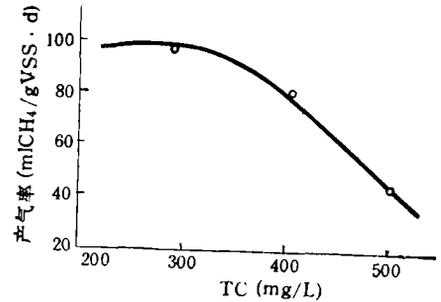


图 4 TC 浓度变化对 CH<sub>4</sub> 产气率的影响

由此可见, 本厌氧污泥对 TC 的最大耐受力为 300mg/L。

三、反应器运行情况

(一) 厌氧反应器运行情况

反应器在最佳运行条件下, 运转了三个月。现将部分运行结果列于表 5 中。

从运行结果看, 稀释倍数在 5 倍时, COD、TC 的去除率是较稳定的, 分别在 65—72% 和 80—90% 之间。

(二) 好氧反应器的运行情况

好氧污泥培养成熟后, 通入经厌氧处理的废水。观察曝气时间与 COD 降解的关系, 结果如图 5 所示。

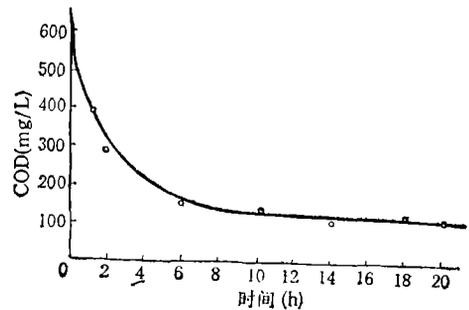


图 5 好氧反应器 COD 降解历时曲线

曝气 2h, 出水 COD < 300mg/L, 满足制药工业废水排放要求。6h 后无论怎样延长曝气时间, 出水 COD 均稳定在 100—120mg/L 之间。

所以, 好氧反应器的曝气时间定为 6h。

表 5 水样稀释 5 倍并调节 pH 后的试验结果<sup>1)</sup>

运转日期 (月·日)	pH		COD			TC		
	进水	出水	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	去除率 (%)	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	去除率 (%)
7.21	8.62	7.21	2272.7	734.6	67.7	162.9	16.05	90.2
22	8.54	7.31	2407.5	802.5	66.7	162.9	24.6	84.9
23	8.80	7.32	1946.7	743.5	61.8	158.5	32.8	79.3
24	8.66	7.23	2113.8	731.7	65.4	156.1	24.6	84.3
25	8.63	7.24	1653.8	440.8	72.0	135.7	34.4	74.6
26	8.70	7.32	2012.2	491.8	75.6	174.2	46.5	73.3
27	8.60	7.30	1693.7	459.4	72.8	139.1	24.2	82.6
28	8.50	7.30	2398.4	700.1	70.8	169.4	32.6	81.0

<sup>1)</sup> HRT = 1d, t = 35°C

表 6 厌氧-好氧处理工艺运行数据<sup>1)</sup>

处理方法	停留 时间 (h)	pH		COD				TC			
		进水	出水	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	去除率 (%)	容积负荷 (kgCOD/ m <sup>3</sup> ·d)	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	去除率 (%)	容积负荷 (kgTC/ m <sup>3</sup> ·d)
厌氧-好氧	30	8.5	7.0	2000— 2400	90— 150	93	1.51	170— 250	20	92	0.132
厌氧	24	8.5	7.2	2000— 2400	450— 550	75	1.7	170— 250	25— 50	>80	0.173
好氧	6	7.2	7.0	450— 550	90— 150	70	1.32	25— 50	20	>80	0.09

<sup>1)</sup> NH<sub>3</sub>-N: 进水 334.6mg/L, 出水 130.7mg/L, 去除率 61%

(三) 厌氧-好氧工艺连续运行试验

300mg/L.

运行数据见表 6。所用水样为四环素结晶母液经回收草酸，并稀释约 5 倍和调节 pH 后的水。

参 考 文 献

四、结 论

1. 四环素结晶母液经回收草酸并稀释 5 倍和调节 pH 至约 8.5 之后，采用厌氧-好氧工艺处理，出水能满足国家制药废水排放标准。

2. 厌氧菌对四环素的最大耐受浓度约为

- 1 邵林等. 抗生素. 1981,6(1): 25
- 2 赵继权等. 医药工业. 1983,14(1): 24
- 3 顾激峰等. 抗生素. 1982,7(6): 405
- 4 包泉兴等. 抗生素. 1980,5(5): 54
- 5 顾激峰等. 医药工业. 1985,16(9): 30
- 6 顾其祥. 医药工业. 1980,11(3): 26
- 7 张治镛. 抗生素药品检验. 北京: 人民教育出版社, 1987: 203
- 8 中山大学生物系生物化学微生物教研室. 生化技术导论. 北京: 人民教育出版社, 1978: 50—51

启 事

《环境科学》编辑部的邮政业务变更如下:

邮政编码: 100085

邮政信箱: 北京市 2871 信箱

电报挂号: 5499

通讯地址: 北京市海淀区双清路 15 号

凡作者、读者及各单位来函, 请按上述邮编、信箱办理, 特此敬告。

编辑部电话: 254511-2138 或 2555129

本刊编辑部

(Chemical Planning Institute), Zhang Huiming, Qian Yi (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(3), 1992, pp. 45—50

In this study, a biological process for controlling the concentration of residual nitrogen in coke-plant wastewater was investigated on a bench scale and through pilot plant experiments. It is concluded that the cultivation and acclimation of nitro bacteria is the key step of biodenitrification process, continuous acclimation gave better results than intermittent operations. 98—99% of  $\text{NH}_3\text{-N}$  and more than 75% of the total nitrogen could be removed using A-A/O system when the fluctuation of influent quality is low and the operation parameters are rational. The anaerobic pre-treatment plays an important role in the process.

**Key words:** coke-plant wastewater, anaerobic pretreatment, nitrification, denitrification.

**A Study on the Treatment of Tetracycline Spent Liquor by an Anaerobic-aerobic Process.** Wang Lei, Yu Yixin (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(3), 1992, pp. 51—54

The anaerobic-aerobic process under study may effectively remove COD and tetracycline from the tetracycline spent liquor. The total retention time for the liquor is 30h (24h for anaerobic stage and 6h for the aerobic), the temperature for anaerobic stage is kept at 35°C and the volumetric loading for COD is 1.51 kg/m<sup>3</sup>·d. After removal of oxalic acid, being diluted and its pH value adjusted, the tetracycline spent liquor is used as sample water. The maximum allowable concentration of tetracycline was found to be 300 mg/L for anaerobic digestion.

**Key words:** anaerobic-aerobic process, tetracycline.

**Rapid Mixing Chlorination for Water Disinfection and Its Efficiency.** Shen Yaoliang (Department of Environmental Protection, Suzhou Institute of Urban Construction and Environmental Protection), Zhu Qinshi (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(3), 1992, pp. 55—59

Rapid Mixing chlorination process for water disinfection was developed with astatic mixer as the mixing device. Experimental results show that inactivation of *E. Coli*, which was chosen as the indicator of disinfection, by chlorine can be greatly improved by initial rapid strong mixing. 99.99% of *E. Coli* Killing efficiency can be obtained within 5 sec. of contact time. Effects of chlorine dosage and contact time on inactivation efficiency become less important with the increase of mixing strength. Compared with traditional chlorination processes, this method is 100 times more effective. In addition, both chlorine dosage and contact time can be greatly decreased.

**Key Words:** chlorination, water disinfection, *E. Coli*

**Approaches to the Research of Environmental Impact Related to Water Conservancy Projects.** Chen Guojie (Chengdu Institute of Mountain Disaster and Environment, Chinese Academy of Sciences): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(3), 1992, pp. 60—65

This paper gives briefly the contemporary trend of the utilization of water resources and the studies on environmental impact related to water conservancy projects. It also summarizes the progress, achievements and weakness of the studies in the area in China. Finally, the paper lists the steps towards strengthening the research of environmental impact related to water conservancy projects: (1) emphasizing the guiding role of idea of value in environmental impact assessment; (2) deepening and widening the studies on environmental carrying capacity for resettlement (3) paying more attention to the research in economic assessment; (4) developing risk analysis of environmental impact in the projects; (5) strengthening the studies of countermeasure system for adjusting environmental impact; (6) making efforts to set up fixed field observatories and stations.

**Key words:** environmental impact assessment, water conservancy project, environmental carrying capacity for resettlement

**Rapid COD Determination by Using  $\text{CuSO}_4\text{-KAl}(\text{SO}_4)_2\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  as Catalyst.** Wang Jun, Fan Shunli, Liu Xingwang (Henan Normal University, Xinxiang, Henan): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(3), 1992, pp. 66—69

A new procedure for the rapid determination of COD of waste water in the medium of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  with  $\text{CuSO}_4\text{-KAl}(\text{SO}_4)_2\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  as catalyst was developed. Orthogonal experiments indicated the optimal conditions of the determination as:  $\text{CuSO}_4$ , 0.4g,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ , 1.8g,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , 0.5g,  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_3\text{PO}_4$  (V/V)=3:1, and the reflux time, 0.5 hour. Experimental results show that the proposed procedure is similar to the standard procedure in accuracy and reproducibility. The reflux time and the cost of reagents, however, were reduced to 0.5 hour and 50 percent of the standard procedure, respectively.

**Key words:** COD, determination, catalysts.

**A Study on the Monitoring of Soil Pollution with the Technique of *Vicia Faba* Micronucleus.** Jin Bo, Chen Guangrong, Li Ming, Wang Kingguo (Department of Biology, Central China Normal University, Wuhan): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(3), 1992, pp. 74—77

This paper reports the application of the technique of micronucleus from leaf and/or root tip cells of *vicia faba* to the detection of agricultural soil pollution in the suburbs of the cities of Honghu and Yingcheng. Through statistical analysis, it was observed that the MCN‰ of leaf and root cells of *vicia faba* treated with the soils of wheat and cotton field, rice field and vegetable plots by means of pot culture